

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS






**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVES**

**Patent number:** DE2435218  
**Publication date:** 1975-02-06  
**Inventor:** ADSLEY DAVID (GB); CHRISTMAS HENRY FRANCIS (GB)  
**Applicant:** ADHESIVE TAPES LTD  
**Classification:**  
- **international:** C09J3/00  
- **european:** C08G18/66P2A3, C09J7/02F, C09J175/04  
**Application number:** DE19742435218 19740722  
**Priority number(s):** GB19730034807 19730720

**Also published as:**

 NL7409900 (A)  
 GB1425500 (A)  
 FR2237946 (A1)  
 CH567536 (A5)  
 IE39633L (L)

more &gt;&gt;

Abstract not available for DE2435218

Abstract of correspondent: **GB1425500**

1425500 Polyurethane adhesive ADHESIVE TAPES Ltd 15 July 1974 [20 July 1973] 34807/73 Heading C3R A pressure-sensitive adhesive comprises a partially cross-linked polyurethane of chain length <130 atoms, e.g. 38-125 atoms, formed by reacting polyol (s) terminated with primary and/or secondary OH groups, and an organic polyisocyanate in <stoichiometric amount, e.g. 80-95% stoichiometric. The polyol may be a mixture of a diol of M.W. 1000-3000 and a triol of M.W. 300-600. A pressure-sensitive adhesive material may be made by coating the reactants on to a substrate, e.g. polymer film, cloth, or paper, and curing, e.g. at 60-200 C.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑤

Int. Cl. 2:

C 09 J 3-00

①⑨ BUNDESREPUBLIK · DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 35 218 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 24 35 218

⑫

Aktenzeichen:

P 24 35 218.9-43

⑬

Anmeldetag:

22. 7. 74

⑭

Offenlegungstag:

6. 2. 75

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

20. 7. 73 Großbritannien 34807-73

⑤①

Bezeichnung:

Haftklebstoff

⑦①

Anmelder:

Adhesive Tapes Ltd., Bristol (Großbritannien)

⑦④

Vertreter:

Haßler, W., Dipl.-Phys. Dr. rer. nat., Pat.-Anw., 5880 Lüdenscheid

⑦②

Erfinder:

Adsley, David, Luton, Bedfordshire;  
Christmas, Henry Francis, Harpenden, Hertfordshire (Großbritannien)

DT 24 35 218 A1

Dr. Werner Haßler  
PATENTANWALT  
588 LÜDENSCHIED  
Asenbergr 35-Postfach 1704

Lüdenschied, 18. Juli 1974 - 8  
A 7495

2435218

Anmelderin: Firma Adhesive Tapes Limited  
1 Redcliffe Street  
Bristol, England

### Haftklebstoff

Die Erfindung betrifft einen druckempfindlichen Polyurethan-Haftklebstoff.

Derselbe soll insbesondere als Klebeschicht auf einem Träger wie Papier, Gewebe oder Polymerenfolie zum Einsatz kommen.

Unter einem druckempfindlichen Klebstoff oder einem Haftklebstoff soll ein Reaktionsprodukt verstanden werden, das innerhalb eines weiten Temperaturbereichs, mindestens zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $70^{\circ}\text{C}$  klebrig bleibt und das an den meisten Oberflächen unter leichter Druckanwendung bei Umgebungstemperatur in Abwesenheit von Wärme, Feuchtigkeit oder anderen Hilfsmitteln fest haftet.

Nach dem Stand der Technik werden die meisten Haftklebstoffe als Lösung in einem flüchtigen Lösungsmittel auf einen Träger aufgebracht. Sodann wird das Lösungsmittel verdampft, damit die Klebeschicht auf dem Träger verbleibt. Eine solche Arbeitsweise ist aufwendig, weil die gummiartige oder harzige Klebstoffkomponente in einem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert werden muß. Dieses ist im allgemeinen ein langwieriger Vorgang. Außerdem muß das Lösungsmittel aus Gründen des Umweltschutzes und aus wirtschaftlichen Gründen wieder-

gewonnen werden.

Es gibt bereits einen Vorschlag zur Herstellung eines Polyurethan-Haftklebstoffes aus Polyisocyanaten und Triolen oder Gemischen von Triolen mit Diolen und/oder Monoolen. Die Polyole werden mit einem ausreichenden Isocyanatanteil zur Reaktion gebracht, damit man ein vollständig vernetztes Polymeres erhält. Die mittlere Kettenlänge soll 130 bis 285 Kettenatome betragen. In Triole-Diole-Gemischen soll das Molekulargewicht der Triole 100 bis 500 und das der Diole 1000 bis 3000 betragen. Wenn ein Triol allein benutzt wird, soll sein Molekulargewicht 4000 bis 8000 betragen.

Sodann ist die Verwendung von Vorpolymeren mit endständigen Hydroxylresten oder endständigen Isocyanatresten vorgeschlagen und ferner auch eine Ausweitung der Kettenlänge über 285 Kettenatome hinaus. Der Begriff "Kettenlänge" ist nach diesem Vorschlag folgendermaßen festgelegt: Die Kettenlänge ist die Atomanzahl in einer Kette vom Ansatzpunkt einer Zweigkette bis zum Ansatzpunkt einer nächstfolgenden Zweigkette oder vom Ansatzpunkt einer Zweigkette an der Hauptkette bis zum Ende der Hauptkette, wenn die Hauptkette keine weiteren Ansatzpunkte aufweist. Als Kettenatome werden nur die Atome in der Hauptkette also unter Ausschluß der Zweigketten verstanden.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines leicht herstellbaren und applizierbaren Polyurethan-Haftklebstoffes.

Die Erfindung schlägt einen druckempfindlichen Polyurethan-Haftklebstoff vor, enthaltend ein teilweise vernetztes Polyurethanreaktionsprodukt von a) einem oder mehreren Diolen und/oder höheren Polyolen mit endständigen primären und/oder sekundären Hydroxylresten und b) einem organischen Polyisocyanat in unterstöchiometrischem Anteil.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß das Polyurethanreaktionsprodukt unter Einsatz von nicht weniger als 80 % des stöchiometrischen Polyisocyanatanteils, vorzugsweise von 85 % bis 95 % hergestellt ist.

Weiterhin sieht die Erfindung vor, daß das Polyurethanreaktionsprodukt eine Kettenlänge von weniger als 130 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von 38 bis 125 Kohlenstoffatomen hat.

Als Polyisocyanat wird bevorzugt Tolylendiisocyanat eingesetzt. Dies ist ein Gemisch des 2,4- und 2,6-Isomeren. Andere aliphatische oder aromatische Polyisocyanate wie 4,4-Diisocyanatodiphenylmethan, Hexamethylendiisocyanat, Triphenylmethyltriisocyanat, 2,4,4'-Triisocyanatotriphenyläther und Polymethylen-polyphenylisocyanat können eingesetzt werden.

Normalerweise wird ein Katalysator bspw. ein Beschleuniger wie ein Carbonsäuremetallsalz zugegeben, damit die Polymerisierung des Reaktionsgemisches schneller zu Ende kommt. Beispiele für solche Beschleuniger sind Dibutylzinndilaurat, Zinn-II-octoat oder Bleioctoat.

Als Polyole können im Rahmen der Erfindung Hexole wie Sorbit, Pentole wie Arabit, Tetrole wie Pentaerythrit oder Triole wie Glycerin eingesetzt werden. Auch Reaktionsprodukte dieser Polyole mit Propylenoxid und/oder Äthylenoxid können anstelle der unveränderten Polyole eingesetzt werden. Ein Beispiel ist ein Reaktionsprodukt von Glycerin und Propylenoxid. Verwendbare Diole sind Polyäthylenglycol und Polypropylenglycol.

Das für optimale Haftklebeeigenschaften erforderliche Verhältnis der Reaktionspartner hängt teilweise von den speziellen Diolen und Triolen ab, insbesondere davon, ob die Endgruppen primäre oder sekundäre Hydroxylreste enthalten. Eine überraschende Erkenntnis liegt darin, daß ein unterschiedliches

Diol-Triol-Verhältnis zur Erzielung einer bestimmten Kettenlänge in Abhängigkeit davon erforderlich ist, ob die Polyole endständig primäre oder sekundäre Hydroxylreste aufweisen. Normalerweise wird die Kettenlänge entsprechend dem Verzweigungsgrad durch ein Polyol mit entsprechendem Diol-Triol-Verhältnis gesteuert, wobei das Diol zweckmäßigerweise ein Molekulargewicht zwischen 1000 und 3000 und das Triol ein Molekulargewicht zwischen 300 und 600 hat. Unter diesen Bedingungen wird mit höherem Diol-Triol-Molverhältnis bei Gleichheit der übrigen Verfahrensbedingungen die Kettenlänge größer. Ein Molverhältnis Diol : Triol = 2 : 1 und kleiner ist für Kettenlängen bis zu 130 zweckmäßig, ein Molverhältnis Diol : Triol = 2 : 1 bis 20 : 1 für Kettenlängen oberhalb 130. Wenn man ein Triol allein einsetzt, hat es sich gezeigt, daß ein brauchbares Produkt der gewünschten Kettenlänge bei Einsatz von Triolen mit wesentlich höherem Molekulargewicht erhalten werden kann.

Die Polymerisationszeiten liegen normalerweise zwischen 3 und 20 Minuten, die Temperaturen zwischen 60° C und 200° C.

Polyole mit endständig angeordneten primären Hydroxylresten haben im Rahmen der Erfindung den Vorteil, daß bei Gegenwart eines zinnorganischen Katalysators bei einer Reaktionstemperatur von 80° C die Reaktionsgeschwindigkeit für Tolylendiisocyanat so groß ist, daß die Reaktion in etwa 10 Minuten abgeschlossen ist. Nach diesem Zeitpunkt läßt sich durch Infrarotspektroskopie kein freies Isocyanat mehr nachweisen.

In weiterer Ausbildung schlägt die Erfindung eine Zubereitung des Haftklebestoffs vor, wonach der Haftklebstoff auf einen Träger, ein Gewebe, ein Papier oder eine Polymerenfolie aufgetragen ist, insbesondere auf einen bandförmigen Träger.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine solche Herstellung eines Haftklebstoffes, daß ein oder mehrere Diole und/oder höhere

Polyole sowie das genannte Polyisocyanat zusammen mit einem Katalysator in Vermischung auf mindestens eine Oberfläche eines Trägers aufgetragen und zur Polymerisierung gebracht werden.

Ein Vorteil dieses Verfahrens ist darin begründet, daß die Polymerisation auch nach Aufbringung des Klebstoffes auf den Träger vorschreitet, ohne daß ein Lösungsmittel wiedergewonnen werden muß. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß man leicht Haftklebstoffe herstellen kann, die keinen Zusatz von Klebharzen erforderlich machen.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im folgenden erläutert:

#### Beispiel 1

5,25 g Propylenoxiddiol mit einem Molekulargewicht von 2000 und 0,91 g Propylenoxidtriol mit einem Molekulargewicht von 310 (Diol-Triol-Molverhältnis 0,9 : 1) werden mit 0,9 cm<sup>3</sup> Tolylendiisocyanat und 0,05 g Zinn-II-octoat gemischt. Das Molverhältnis des Tolylendiisocyanat zu den Polyolen beträgt etwa 90 %. Die Reaktionsmischung wird auf eine 0,025 mm dicke Polyesterfolie aufgetragen und bei einer Temperatur von 150° C für die Dauer von 15 Minuten polymerisiert. Der polymerisierte Klebstoff hat gute Haftklebeeigenschaften und eine mittlere Kettenlänge von 96 Atomen in der Kette.

#### Beispiel 2

3,15 g Propylenoxiddiol, das mit Äthylenoxid abgeschlossen ist, mit einem Molekulargewicht von 2000 und 1,13 g Äthylenoxidtriol mit einem Molekulargewicht von 310 (Diol-Triol-Molverhältnis 0,4: 1) werden mit 0,9 cm<sup>3</sup> Tolylendiisocyanat und 0,05 g Zinn-II-octoat gemischt. Das Molverhältnis von Tolylendiisocyanat zu den Polyolen beträgt wiederum etwa 90 %. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Polyesterfolie nach Beispiel 1



aufgetragen und bei einer Temperatur von  $80^{\circ}\text{C}$  während einer Dauer von 10 Minuten polymerisiert. Der erhaltene Klebstoff hat gute Haftklebefähigkeit und eine mittlere Kettenlänge von 74 Kohlenstoffatomen.

### Beispiel 3

9,82 g Propylenoxiddiol, die mit Äthylenoxid<sup>abge-</sup>geschlossen sind, mit einem Molekulargewicht von 2000 und 0,374 g Propylenoxidtriol auf Amingrundlage mit einem Molekulargewicht von 267 (Diol-Triol-Molverhältnis 3,5 : 1) werden mit  $0,85\text{ cm}^3$  Tolylendiisocyanat und 0,04 g Bleioctoat (mit einem Gehalt von 24 % Blei) zur Reaktion gebracht. Dies bedeutet ein OH:NCO-Verhältnis von 1 : 0,85. Das Reaktionsgemisch wird auf eine  $0,025\text{ mm}$  dicke Polyesterfolie aufgetragen und bei einer Temperatur von  $80^{\circ}\text{C}$  4 Minuten lang polymerisiert. Der erhaltene Klebstoff hat gute Haftklebeigenschaften und eine mittlere Kettenlänge von 198 Atomen in der Kette.

### Beispiel 4

12,35 g Propylenoxiddiol, die mit Äthylenoxid<sup>abge-</sup>geschlossen sind, mit einem Molekulargewicht von 2000 und 0,156 g Propylenoxidtriol auf Amingrundlage mit einem Molekulargewicht von 267 (Diol-Triol-Molverhältnis 10,5 : 1) werden mit  $0,95\text{ cm}^3$  Tolylendiisocyanat und 0,04 g Bleioctoat (Bleigehalt 24 %) zur Reaktion gebracht. Dies bedeutet ein OH:NCO-Verhältnis von 1 : 0,95. Das Reaktionsgemisch wird auf eine  $0,025\text{ mm}$  dicke Polyesterfolie aufgetragen und bei einer Temperatur von  $80^{\circ}\text{C}$  4 Minuten lang polymerisiert. Der erhaltene Klebstoff hat gute Haftklebeigenschaften und eine mittlere Kettenlänge von 241 Atomen in der Kette.

P a t e n t a n s p r ü c h e:

1. Druckempfindlicher Polyurethan-Haftklebstoff, enthaltend ein teilweise vernetztes Polyurethanreaktionsprodukt von a) einem oder mehreren Diolen und/oder höheren Polyolen mit endständigen primären und/oder sekundären Hydroxylresten und b) einem organischen Polyisocyanat in unterstöchiometrischem Anteil.
2. Haftklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanreaktionsprodukt eine Kettenlänge von weniger als 130 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von 38 bis 125 Kohlenstoffatomen hat.
3. Haftklebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanreaktionsprodukt unter Einsatz von nicht weniger als 80 % des stöchiometrischen Polyisocyanatanteils, vorzugsweise von 85 % bis 95 % hergestellt ist.
4. Haftklebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch Toluoldiisocyanat als Polyisocyanat.
5. Haftklebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Diolen und Triolen zur Bildung des Polyurethanreaktionsprodukt eingesetzt wird.
6. Haftklebstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Diole ein Molekulargewicht zwischen 1000 und 3000 und die Triole ein Molekulargewicht zwischen 300 und 600 haben.
7. Haftklebemittel, dadurch gekennzeichnet, daß ein Haftklebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6 auf einen Träger, insbesondere ein Polymerenfolienband geschichtet ist.
8. Herstellung eines Haftklebemittels nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Diole und/oder höhere

2435218

- 8 -

Polyole sowie das genannte Polyisocyanat zusammen mit einem Katalysator in Vermischung auf mindestens eine Oberfläche eines Trägers aufgetragen und zur Polymerisierung gebracht werden.

---

409886/1323